

# Patent [19]

[11] Patent Number: 10066879

[45] Date of Patent: Mar. 10, 1998

---

[54] PHOTOCATAYST

[21] Appl. No.: 08247308 JP08247308 JP

[22] Filed: Aug. 29, 1996

[51] Int. Cl.<sup>6</sup> B01J03502 ; B01J02314; B01J02342; B01J02344; B01J02372; B01J023755;  
C23C01406

## [57] ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the decrease in the crystallinity and orientation of a photocatalyst and to improve catalytic activity by mixing metal or metal oxide which improves the photocatalytic activity into the photocatalyst of metal oxide indicating phtocatalytic activity.

SOLUTION: A photocatalyst which is used for the purification water and air, deodorization, etc., is prepared by mixing metal or metal oxide which improves the phtocatalytic activity of metal oxide into metal oxide indicating photocatalytic activity. In this process, the photocatalyst of a metal oxide film is formed preferably by sputtering using a metal oxide target in which the metal or the metal oxide which improves the photocatalytic activity of the metal oxide is incorporated into the metal oxide indicating photocatalytic activity. As the metal oxide indicating photocatalytic activity, for example,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ , etc., are used appropriately, and as the metal or the metal oxide which improves the photocatalytic activity of the metal oxide, for example, platinum, palladium, nickel, copper, tin, tin oxide, etc., are named.

\* \* \* \* \*

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-66879

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月10日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J	35/02		B 0 1 J 35/02	J
	23/14		23/14	M
	23/42		23/42	M
	23/44		23/44	M
	23/72		23/72	M
審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 4 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平8-247308	(71) 出願人	000005278 株式会社ブリヂストン 東京都中央区京橋1丁目10番1号
(22) 出願日	平成8年(1996) 8月29日	(72) 発明者	吉川 雅人 東京都小平市上水本町3-16-15-102
		(72) 発明者	野口 智子 東京都小平市小川東町3-3-6-310
		(74) 代理人	弁理士 小島 隆司 (外1名)

(54) 【発明の名称】 光触媒

(57) 【要約】

【解決手段】 光触媒活性を示す金属酸化物に、該金属酸化物の光触媒活性を向上させる金属又は金属の酸化物を混入してなることを特徴とする光触媒。

【効果】 本発明の光触媒は、光触媒活性を示す金属酸化物に、その触媒活性を向上させる異種金属又は異種金属の酸化物を混入させて、光触媒の光触媒活性を向上させたものであり、例えばガラス等のアモルファスな材料からなる基材上に成膜した場合、光触媒の膜厚が薄いものであっても高い光触媒活性が得られる。ここで、このような光触媒を基材上に成膜する場合、ターゲット中に異種金属又は異種金属酸化物を混入してスパッタリング又はリアクティブスパッタリングを行うスパッタリング法により好適に成膜することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 光触媒活性を示す金属酸化物に、該金属酸化物の光触媒活性を向上させる金属又は金属の酸化物を混入してなることを特徴とする光触媒。

【請求項2】 光触媒活性を示す金属酸化物に、該金属酸化物の光触媒活性を向上させる金属又は金属の酸化物を混入した金属酸化物ターゲットを用いて、スパッタリングを行うことによって得られる請求項1記載の光触媒。

【請求項3】 光触媒活性を示す金属酸化物に対応する金属に該金属酸化物の光触媒活性を向上させる金属を混入した金属ターゲットを用いて、酸素分子を有するガスを含有する不活性ガス中でリアクティブスパッタリングを行うことによって得られる請求項1記載の光触媒。

【請求項4】 金属酸化物の光触媒活性を向上させる金属又は金属の酸化物が白金、パラジウム、ニッケル、銅、スズ及び酸化スズから選ばれる1種又は2種以上である請求項1、2又は3記載の光触媒。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水浄化、空気浄化、消臭、油分の分解等に有効に用いられる光触媒に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、 $TiO_2$ 、 $ZnO$ 、 $WO_3$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $SrTiO_3$ 等の金属酸化物が光触媒として水浄化、空気浄化、消臭、油分の分解などに広く使用されている。このような光触媒は、通常粉末状で用いられている。この粉末状の光触媒を固定化するためには、例えば粉末にバインダーとして樹脂やゴムなどを混ぜて練り、それを基材に塗って数百℃で焼結させるバインダー固定法がある。また、光触媒を基材に膜状に密着させる方法として金属アルコキシド溶液を用いてゲルコーティング膜を作成し、それを数百℃で加熱するゾルゲル法で得た金属酸化物膜を光触媒に用いることも知られている。しかし、バインダー固定法もゾルゲル法も、上述したように金属酸化物膜の作成時に高温で加熱するため、耐熱性の基材しか用いることができない。一方、スパッタリング法により得られる金属酸化物膜を光触媒として用いれば、基材の種類を選ばないで光触媒膜がコーティングされた光触媒体を得ることができるが、この場合であっても、例えば基材にガラスなどのアモルファス（無定形、非晶質）な材料を用いた場合、光触媒の膜厚が薄い程、基材の影響を受けてその結晶性や配向性が悪くなり、光触媒の触媒活性が低下する可能性が生じる。

【0003】本発明は上記事情に鑑みなされたもので、触媒活性が良好な光触媒を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本

発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、光触媒活性を示す金属酸化物からなる光触媒に、その光触媒活性を向上させるような金属又はそのような金属の酸化物を混入させることによって、光触媒の結晶性や配向性の低下が防止されて、その触媒活性が向上することを知見し、本発明をなすに至った。

【0005】従って、本発明は、（1）光触媒活性を示す金属酸化物に、該金属酸化物の光触媒活性を向上させる金属又は金属の酸化物を混入してなることを特徴とする光触媒、（2）光触媒活性を示す金属酸化物に該金属酸化物の光触媒活性を向上させる金属又は金属の酸化物を混入した金属酸化物ターゲットを用いて、スパッタリングを行うことによって得られる上記金属又は金属の酸化物が混入した金属酸化物膜からなる上記（1）の光触媒、（3）光触媒活性を示す金属酸化物に対応する金属に該金属酸化物の光触媒活性を向上させる金属を混入した金属ターゲットを用いて、酸素分子を有するガスを含有する不活性ガス中でリアクティブスパッタリングを行うことによって得られる上記金属又は金属の酸化物が混入した金属酸化物膜からなる上記（1）の光触媒を提供する。

【0006】以下、本発明につき更に詳述すると、本発明の光触媒は、上述したように、光触媒活性を示す金属酸化物に、その光触媒活性を向上させる金属（異種金属）又は異種金属の酸化物を混入したものである。ここで、光触媒活性を示す金属酸化物としては、例えば $TiO_2$ 、 $ZnO$ 、 $WO_3$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $SrTiO_3$ 等が好適に用いられる。また、異種金属及び異種金属の酸化物としては、上記金属酸化物の光触媒活性を向上させるものであれば、その種類は特に制限されないが、このような金属又は金属の酸化物として、例えば白金、パラジウム、ニッケル、銅、スズ、酸化スズ等が挙げられ、これらは、1種単独で又は2種以上を適宜組み合わせ使用することができ、これらの中でも、特に光触媒活性の向上効果に優れる白金、パラジウム、ニッケルが好適に使用される。ここで、これらの異種金属又は異種金属の酸化物の混入率としては、光触媒全体に対して0.01～20重量%、特に0.1～10重量%とすると好適である。混入率が低すぎると異種金属等の混入の効果が十分に得られず、高すぎると光触媒と被分解物の接触面積が減少する場合がある。

【0007】本発明の光触媒は、公知のスパッタリング法等の方法によって基材上に成膜することができるが、光触媒活性を示す金属酸化物をターゲットとしてスパッタリングを行うスパッタリング法、又はそのような金属酸化物に対応する金属をターゲットとして、酸素分子を有するガス（酸化性ガス）を含有する不活性ガスの存在下でリアクティブスパッタリングを行うリアクティブスパッタリング法が特に好適に採用され、本発明の光触媒の場合、これらのターゲットとして上記金属酸化物の光

触媒活性を向上させる金属(異種金属)を混入させたものを用いることにより、異種金属又は異種金属の酸化物が混入した光触媒を得ることができる。

【0008】即ち、例えば高周波スパッタリング法のように光触媒活性を示す金属酸化物ターゲットをスパッタリングして成膜する際には、上記金属酸化物ターゲット中に異種金属又は異種金属酸化物を混入し、成形したものをターゲットとして用いる。一方、例えば光触媒活性を示す金属酸化物に対応する金属を酸化性ガス雰囲気中で酸化させながら成膜するリアクティブ直流(DC)スパッタリング法の場合には、上記金属ターゲット中に異種金属を混ぜ込み、成形したターゲットを使用する。なお、本発明の場合、スパッタリングにより得られた金属酸化物膜を光触媒とすると好適であるが、スパッタリングの手段は特に限定されるものではなく、具体的にはRFスパッタリング、DCスパッタリング、マグネトロンスパッタリング、対向スパッタリング、イオンビームスパッタリング等種々の手段を採用することができる。

【0009】本発明のターゲットとして用いられる金属酸化物は、上述したように光触媒活性を示し、 $MeO_x$  (MeはFe, W, SrTi, Ti, Zn等の金属を示し、xは金属の種類によって異なるが、0~10、好ましくは0~5の範囲の正数であり、xは必ずしも金属の価数に相当していなくともよい)で示される金属酸化物であり、特に光触媒として優れた $TiO_2$ 、 $ZnO$ 、 $WO_3$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $SrTiO_3$ 等である。一方、金属ターゲットの場合、所望する光触媒活性を示す金属酸化物、即ち上記 $MeO_x$ に対応した金属であり、特に光触媒として優れた $TiO_2$ 、 $ZnO$ 、 $WO_3$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $SrTiO_3$ 等に対応した金属である。

【0010】本発明において混入される異種金属又は異種金属の酸化物としては、上述したように特に光触媒活性の向上効果に優れると共に、混入後にターゲットとして成形することが可能な白金、パラジウム、ニッケル、銅、スズ、酸化スズが好適に使用される。なお、これらの異種金属のターゲット全体に対する混入率は上記の光触媒全体に対する混入率と同様である。

【0011】また、本発明においては、真空、不活性ガス又は酸化性ガスを含有する不活性ガスの存在下で上記異種金属又は異種金属酸化物を混入した金属酸化物ターゲット又は金属ターゲットにより金属又は金属酸化物を異種金属と共にスパッタさせ、所望の基材上に異種金属又は異種金属の酸化物が混入した金属酸化物膜を形成するものであるが、スパッタリング用の不活性ガスとしては、ヘリウム、アルゴン等が用いられ、特に工業的に安価なアルゴンが好ましい。一方、上記酸化性ガスとしては、酸素、オゾン、空気、水等が挙げられ、通常は酸素が用いられる。なお、上記不活性ガスと酸化性ガスとの流量比(容量比)は適宜選定されるが、不活性ガス:酸化性ガス=100:0.1~100:1000の範囲と

することが好ましい。なお、スパッタリング時の圧力は高真空下から大気圧下とすることができるが、通常1m Torr~1Torrの真空下で行われる。

【0012】ここで、上記基材は、その種類が特に制限されるものではなく、例えばポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、シリコン、ポリスチレン等のプラスチック材、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリビニルアルコール系などの合成繊維、天然繊維、半合成繊維等からなる織布又は不織布などの有機系材料やガラス、石英、セラミックス、シリカ等の無機質材料及びアルミ、ステンレス等の金属材料などの無機系材料を使用することができる。

【0013】なお、本発明において、スパッタリング装置、リアクティブスパッタリング装置、スパッタリング圧力等のスパッタリング条件などは特に制限されず、公知の装置、条件を採用することができる。例えば、DCマグネトロンスパッタリング、対向スパッタリングなどの装置を用いることができる。

【0014】本発明の光触媒は、公知の光触媒と同様にして使用することができ、例えばこの光触媒に光を照射することによって光触媒が励起し、殺菌、脱臭等の作用を発揮するもので、水浄化、空気浄化、消臭、油分の分解などに用いることができるものであるが、ここで、本発明の場合、混入した異種金属、異種金属酸化物の存在により、光触媒の光触媒活性を向上させることができる。

【0015】

【発明の効果】本発明の光触媒は、光触媒活性を示す金属酸化物に、その触媒活性を向上させる異種金属又は異種金属の酸化物を混入させて、光触媒の光触媒活性を向上させたものであり、例えばガラス等のアモルファスな材料からなる基材上に成膜した場合、光触媒の膜厚が薄いものであっても高い光触媒活性が得られる。ここで、このような光触媒を基材上に成膜する場合、ターゲット中に異種金属又は異種金属酸化物を混入してスパッタリング又はリアクティブスパッタリングを行うスパッタリング法により好適に成膜することができる。

【0016】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0017】〔実施例、比較例〕光触媒の作製法として、実施例では無アルカリガラス板(コーニング社製、7059)の基材の30mm×40mmの面に対し、それぞれマグネトロンスパッタリング法(ターゲットTi+Pt)で、酸化用ガスとして酸素10ml/分をアルゴンガス10ml/分とともにスパッタ装置内に流し、ガス圧5mTorr、ターゲット投入パワー1.2kWで60分成膜を行って、3000Åの光触媒膜を形成した。また、比較例では、ターゲット中にPtを加え

ない以外は実施例と同様にして成膜を行った。

【0018】これらの光触媒を、トリクロロエチレン10ppmを含む30mlの水中に浸し、500W超高压水銀灯(300nm以下をカット)を照射した。

【0019】照射60分後のトリクロロエチレンの濃度

を測定し、比較例のトリクロロエチレンの分解能力を100として相対評価を行った。結果を表1に示す。

【0020】

【表1】

	比較例	実施例		
		1	2	3
Pt含有量(ターゲット中の重量%)	0	0.3	3	10
分解能力	100	150	180	200

表1によれば、本発明の光触媒は異種金属の混入により、その触媒能力が向上することが認められる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

B01J 23/755

C23C 14/06

識別記号

庁内整理番号

FI

C23C 14/06

B01J 23/74

技術表示箇所

L

321M